



①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ Offenlegungsschrift
⑩ DE 195 11 269 A 1

⑳ Aktenzeichen: 195 11 269.5
㉔ Anmeldetag: 27. 3. 95
㉕ Offenlegungstag: 5. 10. 95

㉖ Int. Cl.⁶:
C 07 D 231/44
C 07 D 231/16
C 07 D 401/04
A 01 N 43/56
// (C07D 401/04,
231:14,213:61)

DE 195 11 269 A 1

③0 Unionspriorität: ③2 ③3 ③1
30.03.94 CH 962/94

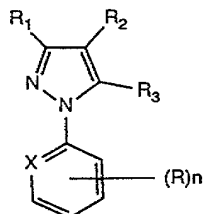
㉚ Anmelder:
Ciba-Geigy AG, Basel, CH

㉛ Vertreter:
Zumstein & Klingseisen, 80331 München

㉜ Erfinder:
Hall, Roger Graham, Aesch, CH

⑤4 Pyrazole

⑤7 Verbindungen der Formel



(I),

worin X, R, R₁, R₂, R₃ und n die in Anspruch 1 angegebenen Bedeutungen haben, in freier Form oder in Salzform, können als agrochemische Wirkstoffe verwendet werden und sind in an sich bekannter Weise herstellbar.

DE 195 11 269 A 1

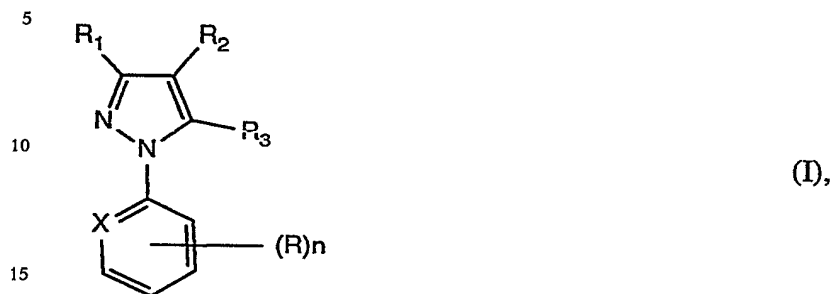
Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

BUNDESDRUCKEREI 08. 95 508 040/615

15/31

Beschreibung

Die Erfindung betrifft Verbindungen der Formel



worin

n 0, 1, 2, 3 oder 4, wobei, wenn n größer als 1 ist, die Reste R gleich oder verschieden sind;

R nicht an die Gruppe X gebunden ist und Halogen, C₁—C₆-Alkyl, Halogen-C₁—C₆-alkyl,

C₁—C₆-Alkoxy oder Halogen-C₁—C₆-alkoxy;

R₁ CN oder NO₂;

R₂ H oder S(O)_mR₄, wobei m 0, 1 oder 2 ist;

R₃ H oder N(R₅)S(O)_pR₆, wobei p 0, 1 oder 2 ist;

R₄ C₁—C₆-Alkyl oder Halogen-C₁—C₆-alkyl;

R₅ H oder C₁—C₆-Alkyl;

R₆ Halogen-C₁—C₆-alkyl, unsubstituiertes oder durch Halogen substituiertes Phenyl, —(CH₂)_mCOOR₈,

—(CH₂)_mCN, —N(R₈)R₉, —N(R₉)COOR₈, —N(R₉)SO₂R₈, —N(R₉)COR₈, —N(R₉)CON(R₈)R₉,

—N(R₉)P(Y)(OR₈)₂ oder —N(R₉)SO₂N(R₈)R₉;

R₇ H, Halogen, C₁—C₆-Alkyl, Halogen-C₁—C₆-alkyl, C₁—C₆-Alkoxy oder Halogen-C₁—C₆-alkoxy;

R₈ C₁—C₈-Alkyl oder Aryl;

R₉ C₁—C₈-Alkyl, Aryl, (CH₂)_mCOOR₈, —(CH₂)_mCN oder Halogen-C₁—C₈-alkyl;

m 1, 2, 3 oder 4;

X CR₇ oder N; und

Y O oder S bedeuten,

in freier Form oder in Salzform, ein Verfahren zur Herstellung und die Verwendung dieser Verbindungen, Schädlingsbekämpfungsmittel, deren Wirkstoff aus diesen Verbindungen, in freier Form oder in agrochemisch verwendbarer Salzform, ausgewählt ist, ein Verfahren zur Herstellung und die Verwendung dieser Mittel, mit diesen Mitteln behandeltes pflanzliches Vermehrungsgut und ein Verfahren zur Bekämpfung von Schädlingen.

In der Literatur werden gewisse Pyrazolderivate als Wirkstoffe in Schädlingsbekämpfungsmitteln vorgeschlagen. Die biologischen Eigenschaften dieser bekannten Verbindungen vermögen auf dem Gebiet der Schädlingsbekämpfung jedoch nicht voll zu befriedigen, weshalb das Bedürfnis besteht, weitere Verbindungen mit schädlingsbekämpfenden Eigenschaften, insbesondere zur Bekämpfung von Insekten und Vertretern der Ordnung Acarina, zur Verfügung zu stellen, wobei diese Aufgabe erfindungsgemäß durch die Bereitstellung der vorliegenden Verbindungen I gelöst wird.

Verbindungen I, welche mindestens ein basisches Zentrum aufweisen, können z. B. Säureadditionssalze bilden. Diese werden beispielsweise mit starken anorganischen Säuren, wie Mineralsäuren, z. B. Perchlorsäure, Schwefelsäure, Salpetersäure, salpetrige Säure, einer Phosphorsäure oder einer Halogenwasserstoffsäure, mit starken organischen Carbonsäuren, wie gegebenenfalls, z. B. durch Halogen, substituierten C₁—C₄-Alkancarbonsäuren, z. B. Essigsäure, wie gegebenenfalls ungesättigten Dicarbonsäuren, z. B. Oxal-, Malon-, Bernstein-, Malein-, Fumar- oder Phthalsäure, wie Hydroxycarbonsäuren, z. B. Ascorbin-, Milch-, Äpfel-, Wein- oder Zitronensäure, oder wie Benzoesäure, oder mit organischen Sulfonsäuren, wie gegebenenfalls, z. B. durch Halogen, substituierten C₁—C₄-Alkan- oder Aryl-sulfonsäuren, z. B. Methan- oder p-Toluolsulfonsäure, gebildet. Ferner können Verbindungen I mit mindestens einer aciden Gruppe Salze mit Basen bilden. Geeignete Salze mit Basen sind beispielsweise Metallsalze, wie Alkali- oder Erdalkalimetallsalze, z. B. Natrium-, Kalium- oder Magnesiumsalze, oder Salze mit Ammoniak oder einem organischen Amin, wie Morpholin, Piperidin, Pyrrolidin, einem Mono-, Di- oder Triniederalkylamin, z. B. Ethyl-, Diethyl-, Triethyl- oder Dimethyl-propyl-amin, oder einem Mono-, Di- oder Trihydroxyniederalkylamin, z. B. Mono-, Di- oder Triethanolamin. Weiterhin können gegebenenfalls entsprechende innere Salze gebildet werden. Bevorzugt sind im Rahmen der Erfindung agrochemisch vorteilhafte Salze; umfaßt sind aber auch für agrochemische Verwendungen mit Nachteilen behaftete, z. B. bienen- oder fisch-toxische, Salze, die beispielsweise für die Isolierung bzw. Reinigung von freien Verbindungen I oder deren agrochemisch verwendbaren Salzen eingesetzt werden. Infolge der engen Beziehung zwischen den Verbindungen I in freier Form und in Form ihrer Salze sind vorstehend und nachfolgend unter den freien Verbindungen I bzw. ihren Salzen sinn- und zweckgemäß gegebenenfalls auch die entsprechenden Salze bzw. die freien Verbindungen I zu verstehen. Bevorzugt ist im allgemeinen jeweils die freie Form.

Die vor- und nachstehend verwendeten Allgemeinbegriffe haben, sofern nicht abweichend definiert, die nachfolgend aufgeführten Bedeutungen.

Halogen — als Gruppe per se sowie als Strukturelement von anderen Gruppen und Verbindungen, wie von

Halogenalkyl und Halogenalkoxy, — ist Fluor, Chlor, Brom oder Iod, insbesondere Fluor, Chlor oder Brom.

Kohlenstoffhaltige Gruppen und Verbindungen enthalten, sofern nicht abweichend definiert, jeweils 1 bis und mit 6, vor allem 1 bis und mit 4, besonders 1 bis und mit 3, insbesondere 1 oder 2, Kohlenstoffatome.

Alkyl — als Gruppe per se sowie als Strukturelement von anderen Gruppen und Verbindungen, wie von Halogenalkyl, Alkoxy und Halogenalkoxy, — ist, jeweils unter gebührender Berücksichtigung der von Fall zu Fall umfaßten Anzahl der in der entsprechenden Gruppe oder Verbindung enthaltenen Kohlenstoffatome, entweder geradkettig, z. B. Methyl, Ethyl, n-Propyl, n-Butyl oder n-Hexyl, oder verzweigt, z. B. Isopropyl, Isobutyl, sek.-Butyl, tert.-Butyl, Isopentyl, Neopentyl oder Isohexyl.

Aryl ist insbesondere, vorzugsweise unsubstituiertes, Phenyl oder Naphthyl.

Halogensubstituierte kohlenstoffhaltige Gruppen und Verbindungen, wie Halogenalkyl und Halogenalkoxy, können teilweise halogeniert oder perhalogeniert sein, wobei im Falle von Mehrfach-Halogenierung die Halogensubstituenten gleich oder verschieden sein können. Beispiele für Halogenalkyl — als Gruppe per se sowie als Strukturelement von anderen Gruppen und Verbindungen, wie von Halogenalkoxy, — sind das ein- bis dreifach durch Fluor, Chlor und/oder Brom substituierte Methyl, wie CHF_2 oder CF_3 ; das ein- bis fünffach durch Fluor, Chlor und/oder Brom substituierte Ethyl, wie CH_2CF_3 , CF_2CF_3 , CF_2CCl_3 , CF_2CHCl_2 , CF_2CHF_2 , CF_2CFCl_2 , CF_2CHBr_2 , CF_2CHClF , CF_2CHBrF oder CClFCHClF ; das ein- bis siebenfach durch Fluor, Chlor und/oder Brom substituierte Propyl oder Isopropyl, wie $\text{CH}_2\text{CHBrCH}_2\text{Br}$, $\text{CF}_2\text{CHF}_2\text{CF}_3$, $\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$, $\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ oder $\text{CH}(\text{CF}_3)_2$; und das ein- bis neunfach durch Fluor, Chlor und/oder Brom substituierte Butyl oder eines seiner Isomeren, wie $\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CH}_2\text{CF}_3$, $\text{CF}_2(\text{CF}_2)_2\text{CF}_3$ oder $\text{CH}_2(\text{CF}_2)_2\text{CF}_3$.

Durch Halogen substituiertes Phenyl kann 1 bis und mit 5 gleiche oder verschiedene Halogensubstituenten tragen.

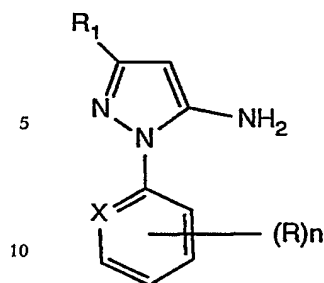
Bevorzugte Ausführungsformen im Rahmen der Erfindung sind:

- (1) Eine Verbindung der Formel I, worin n 0, 1, 2, 3 oder 4, bevorzugt 1, 2 oder 3, insbesondere 2, ist, wobei, wenn n größer als 1 ist, die Reste R gleich oder verschieden sind;
- (2) Eine Verbindung der Formel I, worin R Halogen, C_1-C_4 -Alkyl, Halogen- C_1-C_4 -alkyl oder Halogen- C_1-C_4 -alkoxy, bevorzugt Halogen, Halogen- C_1-C_2 -alkyl oder Halogen- C_1-C_2 -alkoxy, insbesondere Halogen oder Halogen- C_1-C_2 -alkyl, ist;
- (3) Eine Verbindung der Formel I, worin R_1 CN ist;
- (4) Eine Verbindung der Formel I, worin R_2 $\text{S}(\text{O})_m\text{R}_4$, wobei m 0, 1 oder 2, bevorzugt 0 oder 1, insbesondere 0, ist, ist;
- (5) Eine Verbindung der Formel I, worin R_3 $\text{N}(\text{R}_5)\text{S}(\text{O})_p\text{R}_9$, wobei p 0, 1 oder 2, bevorzugt 0 oder 1, besonders 0, ist, ist;
- (6) Eine Verbindung der Formel I, worin R_4 C_1-C_4 -Alkyl oder Halogen- C_1-C_4 -alkyl, bevorzugt Halogen- C_1-C_4 -alkyl, insbesondere Halogen- C_1-C_2 -alkyl, ganz besonders Halogenmethyl, ist;
- (7) Eine Verbindung der Formel I, worin R_5 H oder C_1-C_2 -Alkyl, bevorzugt H, ist;
- (8) Eine Verbindung der Formel I, worin R_6 Halogen- C_1-C_6 -alkyl, bevorzugt Halogen- C_1-C_4 -alkyl, insbesondere Halogen- C_1-C_2 -alkyl, ganz besonders Halogenmethyl, ist;
- (9) Eine Verbindung der Formel I, worin X CR_7 und R_7 Halogen, C_1-C_4 -Alkyl, Halogen- C_1-C_4 -alkyl oder Halogen- C_1-C_4 -alkoxy, bevorzugt Halogen, Halogen- C_1-C_2 -alkyl oder Halogen- C_1-C_2 -alkoxy, insbesondere Halogen oder Halogen- C_1-C_2 -alkyl, ist;
- (10) Eine Verbindung der Formel I, worin n 1, 2 oder 3, wobei, wenn n größer als 1 ist, die Reste R gleich oder verschieden sind, ist, R Halogen, Halogen- C_1-C_2 -alkyl oder Halogen- C_1-C_2 -alkoxy ist, R_1 CN ist, R_2 $\text{S}(\text{O})_m\text{R}_4$, wobei m 0, 1 oder 2, bevorzugt 0 oder 1, insbesondere 0, ist, ist, R_3 $\text{N}(\text{R}_5)\text{S}(\text{O})_p\text{R}_6$, wobei p 0, 1 oder 2, bevorzugt 0 oder 1, besonders 0, ist, ist, R_4 Halogen- C_1-C_2 -alkyl ist, R_5 H oder C_1-C_2 -Alkyl ist, R_6 Halogen- C_1-C_2 -alkyl ist, X CR_7 ist und R_7 Halogen, Halogen- C_1-C_2 -alkyl oder Halogen- C_1-C_2 -alkoxy ist;
- (11) Eine Verbindung der Formel I, worin n 2 ist, wobei die Reste R gleich oder verschieden sind, R Halogen oder Halogenmethyl ist, R_1 CN ist, R_2 SR_4 ist, R_3 $\text{N}(\text{R}_5)\text{SR}_6$ ist, R_4 Halogenmethyl ist, R_5 H ist, R_6 Halogenmethyl ist, X CR_7 ist und R_7 Halogen oder Halogenmethyl ist.

Besonders bevorzugt sind im Rahmen der Erfindung die in der Tabelle 1 aufgeführten Verbindungen.

Namentlich bevorzugt ist im Rahmen der Erfindung das 3-Cyano-1-(2,6-dichlor-4-trifluormethyl-phenyl)-4-trifluormethylsulfenyl-5-trifluormethylsulfenylamino-pyrazol (Tabelle 1, Verbindung Nr. 1).

Als weiterer Gegenstand der Erfindung ist das Verfahren zur Herstellung der Verbindungen der Formel I, in freier Form oder in Salzform, z. B. **dadurch gekennzeichnet**, daß man eine Verbindung der Formel



(II),

die bekannt ist oder in Analogie zu entsprechenden bekannten Verbindungen hergestellt werden kann und worin n, R, R₁ und X die für die Formel I angegebenen Bedeutungen haben, in freier Form oder in Salzform, in Gegenwart einer Base mit einer Verbindung der Formel ClS(O)_pR₆, die bekannt ist oder in Analogie zu entsprechenden bekannten Verbindungen hergestellt werden kann und worin p und R₆ die für die Formel I angegebenen Bedeutungen haben, umgesetzt und jeweils, wenn erwünscht, eine verfahrensgemäß oder auf andere Weise erhaltliche Verbindung der Formel I, in freier Form oder in Salzform, in eine andere Verbindung der Formel I überführt, ein verfahrensgemäß erhaltliches Gemisch von Isomeren auftrennt und das gewünschte Isomere isoliert und/oder eine verfahrensgemäß erhaltliche freie Verbindung der Formel I in ein Salz oder ein verfahrensgemäß erhaltliches Salz einer Verbindung der Formel I in die freie Verbindung der Formel I oder in ein anderes Salz überführt.

Für vor- und nachstehend aufgeführte Ausgangsmaterialien gilt im Hinblick auf deren Salze das vorstehend für Salze von Verbindungen I Gesagte in analoger Weise.

Die vor- und nachstehend beschriebenen Umsetzungen werden in an sich bekannter Weise durchgeführt, z. B. in Ab- oder üblicherweise in Anwesenheit eines geeigneten Lösungs- oder Verdünnungsmittels oder eines Gemisches derselben, wobei man je nach Bedarf unter Kühlen, bei Raumtemperatur oder unter Erwärmen, z. B. in einem Temperaturbereich von etwa -80°C bis zur Siedetemperatur des Reaktionsmediums, vorzugsweise von etwa -30°C bis etwa +150°C, und, falls erforderlich, in einem geschlossenen Gefäß, unter Druck, in einer Inertgasatmosphäre und/oder unter wasserfreien Bedingungen arbeitet. Besonders vorteilhafte Reaktionsbedingungen können den Beispielen entnommen werden.

Die vor- und nachstehend aufgeführten Ausgangsmaterialien, die für die Herstellung der Verbindungen I, jeweils in freier Form oder in Salzform, verwendet werden, sind bekannt oder können nach an sich bekannten Methoden, z. B. gemäß den nachstehenden Angaben, hergestellt werden.

Geeignete Basen für die Umsetzung sind z. B. Alkylamine, Alkylendiamine, gegebenenfalls N-alkylierte, gegebenenfalls ungesättigte, Cycloalkylamine sowie basische Heterocyclen. Beispielhaft seien Triethylamin, N,N-Diisopropyl-N-ethyl-amin, Triethylendiamin, N-Cyclohexyl-N,N-dimethyl-amin, N,N-Diethylanilin, Pyridin, 4-(N,N-Dimethylamino)pyridin, Chinuclidin, N-Methylmorpholin wie 1,5-Diazabicyclo[5.4.0]undec-5-en (DBU) genannt.

Die Reaktionspartner können als solche, d. h. ohne Zusatz eines Lösungs- oder Verdünnungsmittels, z. B. in der Schmelze, miteinander umgesetzt werden. Zumeist ist jedoch der Zusatz eines inerten Lösungs- oder Verdünnungsmittels oder eines Gemisches derselben vorteilhaft. Als Beispiele für solche Lösungs- oder Verdünnungsmittel seien genannt:

aromatische, aliphatische und alicyclische Kohlenwasserstoffe und Halogenkohlenwasserstoffe, wie Benzol, Toluol, Xylol, Mesitylen, Tetralin, Chlorbenzol, Dichlorbenzol, Brombenzol, Petrolether, Hexan, Cyclohexan, Dichlormethan, Trichlormethan, Tetrachlormethan, Dichlorethan, Trichlorethen oder Tetrachlorethen; Ester, wie Essigsäureethylester; Ether, wie Diethylether, Dipropylether, Diisopropylether, Dibutylether, tert.-Butylmethylether, Ethylenglykolmonomethylether, Ethylenglykolmonoethylether, Ethylenglykoldimethylether, Dimethoxydiethylether, Tetrahydrofuran oder Dioxan; Ketone, wie Aceton, Methylethylketon oder Methylisobutylketon; Amide, wie N,N-Dimethylformamid, N,N-Diethylformamid, N,N-Dimethylacetamid, N-Methylpyrrolidon oder Hexamethylphosphorsäuretriamid; Nitrile, wie Acetonitril oder Propionitril; und Sulfoxide, wie Dimethylsulfoxid. Es können auch im Überschuß eingesetzte Basen, wie Triethylamin, Pyridin, N-Methylmorpholin oder N,N-Diethylanilin, als Lösungs- oder Verdünnungsmittel dienen.

Die Umsetzung erfolgt vorteilhaft in einem Temperaturbereich von etwa -30°C bis etwa +100°C, bevorzugt von etwa -25°C bis etwa +20°C.

In einer bevorzugten Ausführungsform wird eine Verbindung II bei -30° bis 0°, vorzugsweise -25°, in einem Ether oder Chloralkan, vorzugsweise in Methylenchlorid, und in Gegenwart einer Base, vorzugsweise in Gegenwart von N,N-Diisopropyl-N-ethyl-amin, mit ClS(O)_pR₆ umgesetzt.

Salze von Verbindungen I können in an sich bekannter Weise hergestellt werden. So erhält man beispielsweise Säureadditionssalze von Verbindungen I durch Behandeln mit einer geeigneten Säure oder einem geeigneten Ionenaustauscherreagens und Salze mit Basen durch Behandeln mit einer geeigneten Base oder einem geeigneten Ionenaustauscherreagens.

Salze von Verbindungen I können in üblicher Weise in die freien Verbindungen I überführt werden, Säureadditionssalze z. B. durch Behandeln mit einem geeigneten basischen Mittel oder einem geeigneten Ionenaustauscherreagens und Salze mit Basen z. B. durch Behandeln mit einer geeigneten Säure oder einem geeigneten Ionenaustauscherreagens.

Salze von Verbindungen I können in an sich bekannter Weise in andere Salze von Verbindungen I umgewan-

delt werden, Säureadditionssalze beispielsweise in andere Säureadditionssalze, z. B. durch Behandeln eines Salzes einer anorganischen Säure, wie eines Hydrochlorids, mit einem geeigneten Metallsalz, wie einem Natrium-, Barium- oder Silbersalz, einer Säure, z. B. mit Silberacetat, in einem geeigneten Lösungsmittel, in welchem ein sich bildendes anorganisches Salz, z. B. Silberchlorid, unlöslich ist und damit aus dem Reaktionsgemisch ausscheidet.

Je nach Verfahrensweise bzw. Reaktionsbedingungen können die Verbindungen I mit salzbildenden Eigenschaften in freier Form oder in Form von Salzen erhalten werden.

Die Verbindungen I können in Form eines der möglichen Isomeren oder als Gemisch derselben, z. B. je nach Anzahl, absoluter und relativer Konfiguration der asymmetrischen Kohlenstoffatome als reine Isomere, wie Antipoden und/oder Diastereomere, oder als Isomerengemische, wie Enantiomerengemische, z. B. Racemate, Diasteeomerengemische oder Racematgemische, vorliegen; die Erfindung betrifft sowohl die reinen Isomeren als auch alle möglichen Isomerengemische und ist vor- und nachstehend jeweils entsprechend zu verstehen, auch wenn stereochemische Einzelheiten nicht in jedem Fall speziell erwähnt werden.

Verfahrensgemäß — je nach Wahl der Ausgangsstoffe und Arbeitsweisen — oder anderweitig erhältliche Diastereomerengemische und Racematgemische von Verbindungen I können auf Grund der physikalisch-chemischen Unterschiede der Bestandteile in bekannter Weise in die reinen Diastereomeren oder Racemate aufgetrennt werden, beispielsweise durch fraktionierte Kristallisation, Destillation und/oder Chromatographie.

Entsprechend erhältliche Enantiomerengemische, wie Racemate, lassen sich nach bekannten Methoden in die optischen Antipoden zerlegen, beispielsweise durch Umkristallisation aus einem optisch aktiven Lösungsmittel, durch Chromatographie an chiralen Adsorbentien, z. B. Hochdruckflüssigkeitschromatographie (HPLC) an Acetylcellulose, mit Hilfe von geeigneten Mikroorganismen, durch Spaltung mit spezifischen, immobilisierten Enzymen, über die Bildung von Einschlußverbindungen, z. B. unter Verwendung chiraler Kronenether, wobei nur ein Enantiomeres komplexiert wird.

Außer durch Auftrennung entsprechender Isomerengemische können reine Diastereomere bzw. Enantiomere erfindungsgemäß auch durch allgemein bekannte Methoden der diastereoselektiven bzw. enantioselektiven Synthese erhalten werden, z. B. indem man das erfindungsgemäße Verfahren mit Edukten mit entsprechend geeigneter Stereochemie ausführt.

Vorteilhaft isoliert bzw. synthetisiert man jeweils das biologisch wirksamere Isomere, z. B. Enantiomere, oder Isomerengemisch, z. B. Enantiomerengemisch, sofern die einzelnen Komponenten unterschiedliche biologische Wirksamkeit besitzen.

Die Verbindungen I können auch in Form ihrer Hydrate erhalten werden und/oder andere, beispielsweise gegebenenfalls zur Kristallisation von in fester Form vorliegenden Verbindungen verwendete, Lösungsmittel einschließen.

Die Erfindung betrifft alle diejenigen Ausführungsformen des Verfahrens, nach denen man von einer auf irgendeiner Stufe des Verfahrens als Ausgangs- oder Zwischenprodukt erhältlichen Verbindung ausgeht und alle oder einige der fehlenden Schritte durchführt oder einen Ausgangsstoff in Form eines Derivates bzw. Salzes und/oder seiner Racemate bzw. Antipoden verwendet oder insbesondere unter den Reaktionsbedingungen bildet.

Beim Verfahren der vorliegenden Erfindung werden vorzugsweise solche Ausgangsstoffe und Zwischenprodukte verwendet, welche zu den eingangs als besonders wertvoll geschilderten Verbindungen I führen.

Die Erfindung betrifft insbesondere die in den Beispielen H1 und H2 beschriebenen Herstellungsverfahren.

Erfindungsgemäß für die Herstellung der Verbindungen I bzw. ihrer Salze verwendete Ausgangsstoffe und Zwischenprodukte, jeweils in freier Form oder in Salzform, die neu sind, ihre Verwendung und Verfahren zu ihrer Herstellung bilden ebenfalls einen Gegenstand der Erfindung.

Die erfindungsgemäßen Verbindungen I sind auf dem Gebiet der Schädlingsbekämpfung bei günstiger Warmblüter-, Fisch- und Pflanzenverträglichkeit bereits bei niedrigen Anwendungskonzentrationen präventiv und/oder kurativ wertvolle Wirkstoffe mit einem sehr günstigen bioziden Spektrum. Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe sind gegen alle oder einzelne Entwicklungsstadien von normal sensiblen, aber auch von resistenten, tierischen Schädlingen, wie Insekten oder Vertretern der Ordnung Acarina, wirksam. Die insektizide oder akarizide Wirkung der erfindungsgemäßen Wirkstoffe kann sich dabei direkt, d. h. in einer Abtötung der Schädlinge, welche unmittelbar oder erst nach einiger Zeit, beispielsweise bei einer Häutung, eintritt, oder indirekt, z. B. in einer verminderten Eiablage und/oder Schlupfrate, zeigen, wobei die gute Wirkung einer Abtötungsrate (Mortalität) von mindestens 50 bis 60% entspricht.

Zu den erwähnten tierischen Schädlingen gehören beispielsweise: aus der Ordnung Lepidoptera zum Beispiel *Acieris* spp., *Adoxophyes* spp., *Aegeria* spp., *Agrotis* spp., *Alabama argillaceae*, *Amylois* spp., *Anticarsia gemmatalis*, *Archips* spp., *Argyrotaenia* spp., *Autographa* spp., *Busseola fusca*, *Cadra cautella*, *Carposina nipponensis*, *Chilo* spp., *Choristoneura* spp., *Clysia ambiguella*, *Cnaphalocrocis* spp., *Cnephasia* spp., *Cochylis* spp., *Coleophora* spp., *Crocidolomia binotalis*, *Cryptophlebia leucotreta*, *Cydia* spp., *Diatraea* spp., *Diparopsis castanea*, *Earias* spp., *Ephestia* spp., *Eucosma* spp., *Eupoecilia ambiguella*, *Euproctis* spp., *Euxoa* spp., *Grapholita* spp., *Hedya nubiferana*, *Heliopsis* spp., *Heliula undalis*, *Hyphantria cunea*, *Keiferia lycopersicella*, *Leucoptera scitella*, *Lithocolletis* spp., *Lobesia botrana*, *Lymantria* spp., *Lyonetia* spp., *Malacosoma* spp., *Mamestra brassicae*, *Manduca sexta*, *Operophtera* spp., *Ostrinia nubilalis*, *Pamene* spp., *Pandemis* spp., *Panolis flammea*, *Pectinophora gossypiella*, *Phthorimaea operculella*, *Pieris rapae*, *Pieris* spp., *Plutella xylostella*, *Prays* spp., *Scirpophaga* spp., *Sesamia* spp., *Sparganothis* spp., *Spodoptera* spp., *Synanthedon* spp., *Thaumetopoea* spp., *Tortrix* spp., *Trichoplusia ni* und *Yponomeuta* spp.;

aus der Ordnung Coleoptera zum Beispiel *Agriotes* spp., *Anthonomus* spp., *Atomaria linearis*, *Chaetocnema tibialis*, *Cosmopolites* spp., *Curculio* spp., *Dermestes* spp., *Diabrotica* spp., *Epilachna* spp., *Eremnus* spp., *Leptinotarsa decemlineata*, *Lissorhoptrus* spp., *Melolontha* spp., *Orycaephilus* spp., *Otiorhynchus* spp., *Phlyctinus* spp.,

Popillia spp., Psylliodes spp., Rhizopertha spp., Scarabeidae, Sitophilus spp., Sitotroga spp., Tenebrio spp., Tribolium spp. und Trogoderma spp.;

aus der Ordnung Orthoptera zum Beispiel Blatta spp., Blattella spp., Gryllotalpa spp., Leucophaea maderae, Locusta spp., Periplaneta spp. und Schistocerca spp.;

aus der Ordnung Isoptera zum Beispiel Reticulitermes spp.;

aus der Ordnung Psocoptera zum Beispiel Liposcelis spp.;

aus der Ordnung Anoplura zum Beispiel Haematopinus spp., Linognathus spp., Pediculus spp., Pemphigus spp. und Phylloxera spp.;

aus der Ordnung Mallophaga zum Beispiel Damalinae spp. und Trichodectes spp.;

aus der Ordnung Thysanoptera zum Beispiel Frankliniella spp., Hercinothrips spp., Taeniothrips spp., Thrips palmi, Thrips tabaci und Scirtothrips aurantii;

aus der Ordnung Heteroptera zum Beispiel Cimex spp., Distantiella theobroma, Dysdercus spp., Euschistus spp., Eurygaster spp., Leptocoris spp., Nezara spp., Piesma spp., Rhodnius spp., Sahlbergella singularis, Scotinophara spp. und Triatoma spp.;

aus der Ordnung Homoptera zum Beispiel Aleurothrix floccosus, Aleyrodes brassicae, Aonidiella spp., Aphididae, Aphis spp., Aspidiotus spp., Bemisia tabaci, Ceroplastes spp., Chrysomphalus aonidium, Chrysomphalus dictyospermi, Coccus hesperidum, Empoasca spp., Eriosoma laticornis, Erythroneura spp., Gascardia spp., Laodelphax spp., Lecanium corni, Lepidosaphes spp., Macrosiphus spp., Myzus spp., Nephrotettix spp., Nilaparvata spp., Paratoma spp., Pemphigus spp., Planococcus spp., Pseudaulacaspis spp., Pseudococcus spp., Psylla spp., Pulvinaria aethiopica, Quadraspidiotus spp., Rhopalosiphum spp., Saissetia spp., Scaphoideus spp., Schizaphis spp., Sitobion spp., Trialeurodes vaporariorum, Trioza erythrae und Unaspis citri;

aus der Ordnung Hymenoptera zum Beispiel Acromyrmex, Atta spp., Cephus spp., Diprion spp., Diprionidae, Gilpinia polytoma, Hoplocampa spp., Lasius spp., Monomorium pharaonis, Neodiprion spp., Solenopsis spp. und Vespa spp.;

aus der Ordnung Diptera zum Beispiel Aedes spp., Antherigona soccata, Bibio hortulanus, Calliphora erythrocephala, Ceratitis spp., Chrysomya spp., Culex spp., Cuterebra spp., Dacus spp., Drosophila melanogaster, Fannia spp., Gastrophilus spp., Glossina spp., Hypoderma spp., Hypoboscidae, Liriomyza spp., Lucilia spp., Melanagromyza spp., Musca spp., Oestrus spp., Orseolia spp., Oscinella frit, Pegomyia hyoscyami, Phorbia spp., Rhagoletis pomonella, Sciara spp., Stomoxys spp., Tabanus spp., Tannia spp. und Tipula spp.;

aus der Ordnung Siphonaptera zum Beispiel Ceratophyllus spp. und Xenopsylla cheopis;

aus der Ordnung Thysanura zum Beispiel Lepisma saccharinum und

aus der Ordnung Acarina zum Beispiel Acarus siro, Aceria sheldoni, Aculus schlechtendali, Amblyomma spp., Argas spp., Boophilus spp., Brevipalpus spp., Bryobia praetiosa, Calipitimerus spp., Chorioptes spp., Dermanyssus gallinae, Eotetranychus carpini, Eriophyes spp., Hyalomma spp., Ixodes spp., Olygonychus pratensis, Ornithodoros spp., Panonychus spp., Phyllocoptruta oleivora, Polyphagotarsonemus latus, Psoroptes spp., Rhipicephalus spp., Rhizoglyphus spp., Sarcoptes spp., Tarsonemus spp. und Tetranychus spp.

Mit den erfindungsgemäßen Wirkstoffen kann man insbesondere an Pflanzen, vor allem an Nutzpflanzen und Zierpflanzen in der Landwirtschaft, im Gartenbau und im Forst, oder an Teilen, wie Früchten, Blüten, Laubwerk, Stengeln, Knollen oder Wurzeln, solcher Pflanzen auftretende Schädlinge des erwähnten Typus bekämpfen, d. h. eindämmen oder vernichten, wobei zum Teil auch später zuwachsende Pflanzenteile noch gegen diese Schädlinge geschützt werden.

Als Zielkulturen kommen insbesondere Getreide, wie Weizen, Gerste, Roggen, Hafer, Reis, Mais oder Sorghum; Rüben, wie Zucker- oder Futterrüben; Obst, z. B. Kern-, Stein- und Beerenobst, wie Äpfel, Birnen, Pflaumen, Pfirsiche, Mandeln, Kirschen oder Beeren, z. B. Erdbeeren, Himbeeren oder Brombeeren; Hülsenfrüchte, wie Bohnen, Linsen, Erbsen oder Soja; Ölfrüchte, wie Raps, Senf, Mohn, Oliven, Sonnenblumen, Kokos, Rizinus, Kakao oder Erdnüsse; Gürkengewächse, wie Kürbisse, Gurken oder Melonen; Faserpflanzen, wie Baumwolle, Flachs, Hanf oder Jute; Zitrusfrüchte, wie Orangen, Zitronen, Pampelmusen oder Mandarinen; Gemüse, wie Spinat, Kopfsalat, Spargel, Kohlrarten, Möhren, Zwiebeln, Tomaten, Kartoffeln oder Paprika; Lorbeer- und Weinreben, Hopfen, Bananengewächse, Naturkautschukgewächse und Zierpflanzen in Betracht.

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe eignen sich besonders zur Bekämpfung von Anthonomus grandis, Aphis craccivora, Diabrotica balteata, Heliothis virescens, Nilaparvata lugens, Spodoptera littoralis, Boophilus microplus und Tetranychus urticae in Baumwolle-, Gemüse-, Mais-, Reis- und Sojakulturen.

Weitere Anwendungsgebiete der erfindungsgemäßen Wirkstoffe sind der Schutz von Vorräten und Lagern und von Material sowie im Hygienesektor insbesondere der Schutz von Haus- und Nutztieren vor Schädlingen des erwähnten Typus.

Die Erfindung betrifft daher auch Schädlingsbekämpfungsmittel, wie, je nach angestrebten Zielen und gegebenen Verhältnissen zu wählende, emulgierbare Konzentrate, Suspensionskonzentrate, direkt versprüh- oder verdünnbare Lösungen, streichfähige Pasten, verdünnte Emulsionen, Spritzpulver, lösliche Pulver, dispergierbare Pulver, benetzbare Pulver, Stäubemittel, Granulate oder Verkapselungen in polymeren Stoffen, welche — mindestens — einen der erfindungsgemäßen Wirkstoffe enthalten.

Der Wirkstoff wird in diesen Mitteln in reiner Form, ein fester Wirkstoff z. B. in einer speziellen Korngröße, oder vorzugsweise zusammen mit — mindestens — einem der in der Formulierungstechnik üblichen Hilfsstoffe, wie Streckmitteln, z. B. Lösungsmitteln oder festen Trägerstoffen, oder wie oberflächenaktiven Verbindungen (Tensiden), eingesetzt.

Als Lösungsmittel können z. B. in Frage kommen: gegebenenfalls partiell hydrierte aromatische Kohlenwasserstoffe, bevorzugt die Fraktionen C₈ bis C₁₂ von Alkylbenzolen, wie Xylolgemische, alkylierte Naphthaline oder Tetrahydronaphthalin, aliphatische oder cycloaliphatische Kohlenwasserstoffe, wie Paraffine oder Cyclo-

hexan, Alkohole, wie Ethanol, Propanol oder Butanol, Glykole sowie deren Ether und Ester, wie Propylenglykol, Dipropylenglykoether, Ethylenglykol oder Ethylenglykolmono-methyl- oder -ethyl-ether, Ketone, wie Cyclohexanon, Isophoron oder Diacetonalkohol, stark polare Lösungsmittel, wie N-Methylpyrrolid-2-on, Dimethylsulf-oxid oder N,N-Dimethylformamid, Wasser, gegebenenfalls epoxidierte Pflanzenöle, wie gegebenenfalls epoxi- diertes Raps-, Rizinus-, Kokosnuß- oder Sojaöl, und Silikonöle.

Als feste Trägerstoffe, z. B. für Stäubemittel und dispergierbare Pulver, werden in der Regel natürliche Gesteinsmehle verwendet, wie Calcit, Talkum, Kaolin, Montmorillonit oder Attapulgit. Zur Verbesserung der physikalischen Eigenschaften können auch hochdisperse Kieselsäuren oder hochdisperse saugfähige Polymeri- sate zugesetzt werden. Als gekörnte, adsorptive Granulatträger kommen poröse Typen, wie Bimsstein, Ziegel- bruch, Sepiolit oder Bentonit, und als nicht sorptive Trägermaterialien Calcit oder Sand in Frage. Darüberhinaus kann eine Vielzahl von granulierten Materialien anorganischer oder organischer Natur, insbesondere Dolomit oder zerkleinerte Pflanzenrückstände, verwendet werden.

Als oberflächenaktive Verbindungen kommen, je nach Art des zu formulierenden Wirkstoffs, nichtionische, kationische und/oder anionische Tenside oder Tensidgemische mit guten Emulgier-, Dispergier- und Netzeigen- schaften in Betracht. Die nachstehend aufgeführten Tenside sind dabei nur als Beispiele anzusehen; in der einschlägigen Literatur werden viele weitere in der Formulierungstechnik gebräuchliche und erfindungsgemäß geeignete Tenside beschrieben.

Als nichtionische Tenside kommen in erster Linie Polyglykoetherderivate von aliphatischen oder cycloalipha- tischen Alkoholen, gesättigten oder ungesättigten Fettsäuren und Alkylphenolen in Frage, die 3 bis 30 Glykolet- hergruppen und 8 bis 20 Kohlenstoffatome im (aliphatischen) Kohlenwasserstoffrest und 6 bis 18 Kohlenstoff- atome im Alkylrest der Alkylphenole enthalten können. Weiterhin geeignet sind wasserlösliche, 20 bis 250 Ethylenglykoether- und 10 bis 100 Propylenglykoether-gruppen enthaltende, Polyethylenoxid-Addukte an Polypropylenglykol, Ethylendiaminopolypropylenglykol und Alkylpolypropylenglykol mit 1 bis 10 Kohlenstoff- atomen in der Alkylkette. Die genannten Verbindungen enthalten üblicherweise pro Propylenglykol-Einheit 1 bis 5 Ethylenglykol-Einheiten. Als Beispiele seien Nonylphenolpolyethoxyethanole, Ricinusölpolyglykoether, Polypropylen- Polyethylenoxid-Addukte, Tributylphenoxypolyethoxyethanol, Polyethylenglykol und Octylphe- noxypolyethoxyethanol erwähnt. Ferner kommen Fettsäureester von Polyoxyethylensorbitan, wie das Polyoxy- ethylensorbitan-trioleat, in Betracht.

Bei den kationischen Tensiden handelt es sich vor allem um quarternäre Ammoniumsalze, welche als Substitu- enten mindestens einen Alkylrest mit 8 bis 22 C-Atomen und als weitere Substituenten niedrige, gegebenenfalls halogenierte, Alkyl-, Benzyl- oder niedrige Hydroxyalkylreste aufweisen. Die Salze liegen vorzugsweise als Halogenide, Methylsulfate oder Ethylsulfate vor. Beispiele sind das Stearyl-trimethyl-ammoniumchlorid und das Benzyl-di-(2-chlorethyl)-ethyl-ammoniumbromid.

Geeignete anionische Tenside können sowohl wasserlösliche Seifen als auch wasserlösliche synthetische oberflächenaktive Verbindungen sein. Als Seifen eignen sich die Alkali-, Erdalkali- und gegebenenfalls substitu- ierten Ammoniumsalze von höheren Fettsäuren (C₁₀—C₂₂), wie die Natrium- oder Kalium-Salze der Öl- oder Stearinsäure, oder von natürlichen Fettsäuregemischen, die beispielsweise aus Kokosnuß- oder Tallöl gewon- nen werden können; ferner sind auch die Fettsäuremethyl-aurin-salze zu erwähnen. Häufiger werden jedoch synthetische Tenside verwendet, insbesondere Fettsulfonate, Fettsulfate, sulfonierte Benzimidazolderivate oder Alkylarylsulfonate. Die Fettsulfonate und -sulfate liegen in der Regel als Alkali-, Erdalkali- oder gegebenenfalls substituierte Ammoniumsalze vor und weisen im allgemeinen einen Alkylrest mit 8 bis 22 C-Atomen auf, wobei Alkyl auch den Alkylteil von Acylresten einschließt; beispielhaft genannt seien das Natrium- oder Calcium-Salz der Ligninsulfonsäure, des Dodecylschwefelsäureesters oder eines aus natürlichen Fettsäuren hergestellten Fettalkoholsulfatgemisches. Hierher gehören auch die Salze der Schwefelsäureester und Sulfonsäuren von Fettalkohol-Ethylenoxid-Addukten. Die sulfonierten Benzimidazolderivate enthalten vorzugsweise 2 Sulfonsäu- regruppen und einen Fettsäurerest mit etwa 8 bis 22 C-Atomen. Alkylarylsulfonate sind zum Beispiel die Natrium-, Calcium- oder Triethanolammoniumsalze der Dodecylbenzolsulfonsäure, der Dibutyl-naphthalinsul- fonsäure oder eines Naphthalinsulfonsäure-Formaldehyd-Kondensationsproduktes. Ferner kommen auch ent- sprechende Phosphate, wie Salze des Phosphorsäureesters eines p-Nonylphenol-(4-14)-Ethylenoxid-Adduktes oder Phospholipide, in Frage.

Die Mittel enthalten in der Regel 0,1 bis 99%, insbesondere 0,1 bis 95%, Wirkstoff und 1 bis 99,9%, insbesonde- re 5 bis 99,9%, — mindestens — eines festen oder flüssigen Hilfsstoffes, wobei in der Regel 0 bis 25%, insbesondere 0,1 bis 20%, der Mittel Tenside sein können (% bedeutet jeweils Gewichtsprozent). Während als Handelsware eher konzentrierte Mittel bevorzugt werden, verwendet der Endverbraucher in der Regel ver- dünnte Mittel, die wesentlich geringere Wirkstoffkonzentrationen aufweisen. Bevorzugte Mittel setzen sich insbesondere folgendermaßen zusammen (% = Gewichtsprozent):

Emulgierbare Konzentrate:

Wirkstoff: 1 bis 90%, vorzugsweise 5 bis 20%

Tensid: 1 bis 30%, vorzugsweise 10 bis 20%

Lösungsmittel: 5 bis 98%, vorzugsweise 70 bis 85%

Stäubemittel:

Wirkstoff: 0,1 bis 10%, vorzugsweise 0,1 bis 1%

fester Trägerstoff: 99,9 bis 90%, vorzugsweise 99,9 bis 99%

Suspensionskonzentrate:

Wirkstoff: 5 bis 75%, vorzugsweise 10 bis 50%

Wasser: 94 bis 24%, vorzugsweise 88 bis 30%
Tensid: 1 bis 40%, vorzugsweise 2 bis 30%

Benetzbare Pulver:

- 5 Wirkstoff: 0,5 bis 90%, vorzugsweise 1 bis 80%
Tensid: 0,5 bis 20%, vorzugsweise 1 bis 15%
fester Trägerstoff: 5 bis 99%, vorzugsweise 15 bis 98%

Granulate:

- 10 Wirkstoff: 0,5 bis 30%, vorzugsweise 3 bis 15%
fester Trägerstoff: 99,5 bis 70%, vorzugsweise 97 bis 85%.

Die Wirkung der erfindungsgemäßen Mittel läßt sich durch Zusatz von anderen insektiziden, akariziden oder fungiziden Wirkstoffen wesentlich verbreitern und an gegebene Umstände anpassen. Als insektizide oder akarizide Wirkstoff-Zusätze kommen dabei z. B. Vertreter der folgenden Wirkstoffklassen in Betracht: Organische Phosphorverbindungen, Nitrophenole und Derivate, Formamidine, Acylharnstoffe, Carbamate, Pyrethroide, Nitroenamine und Derivate, Pyrrole, Thioharnstoffe und Derivate, chlorierte Kohlenwasserstoffe und Bacillus thuringiensis-Präparate. Die erfindungsgemäßen Mittel können auch weitere feste oder flüssige Hilfsstoffe, wie Stabilisatoren, z. B. gegebenenfalls epoxidierte Pflanzenöle (z. B. epoxidiertes Kokosnußöl, Rapsöl oder Sojaöl), Entschäumer, z. B. Silikonöl, Konservierungsmittel, Viskositätsregulatoren, Bindemittel und/oder Haftmittel, sowie Düngemittel oder andere Wirkstoffe zur Erzielung spezieller Effekte, z. B. Bakterizide, Nematozide, Molluskizide oder selektive Herbizide, enthalten.

Die erfindungsgemäßen Mittel werden in bekannter Weise hergestellt, bei Abwesenheit von Hilfsstoffen z. B. durch Mahlen, Sieben und/oder Pressen eines festen Wirkstoffs oder Wirkstoffgemisches, z. B. auf eine bestimmte Korngröße, und bei Anwesenheit von mindestens einem Hilfsstoff z. B. durch inniges Vermischen und/oder Vermahlen des Wirkstoffs oder Wirkstoffgemisches mit dem (den) Hilfsstoff(en). Diese Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen Mittel und die Verwendung der Verbindungen I zur Herstellung dieser Mittel bilden ebenfalls einen Gegenstand der Erfindung.

Die Anwendungsverfahren für die Mittel, also die Verfahren zur Bekämpfung von Schädlingen des erwähnten Typus, wie, je nach angestrebten Zielen und gegebenen Verhältnissen zu wählendes, Versprühen, Vernebeln, Bestäuben, Bestreichen, Beizen, Streuen oder Gießen, und die Verwendung der Mittel zur Bekämpfung von Schädlingen des erwähnten Typus sind weitere Gegenstände der Erfindung. Typische Anwendungskonzentrationen liegen dabei zwischen 0,1 und 1000 ppm, bevorzugt zwischen 0,1 und 500 ppm, Wirkstoff. Die Aufwandmengen pro Hektar betragen im allgemeinen 1 bis 2000 g Wirkstoff pro Hektar, insbesondere 10 bis 1000 g/ha, vorzugsweise 20 bis 600 g/ha.

Ein bevorzugtes Anwendungsverfahren auf dem Gebiet des Pflanzenschutzes ist das Aufbringen auf das Blattwerk der Pflanzen (Blattapplikation), wobei sich Applikationsfrequenz und Aufwandmenge auf den Befallsdruck des jeweiligen Schädlings ausrichten lassen. Der Wirkstoff kann aber auch durch das Wurzelwerk in die Pflanzen gelangen (systemische Wirkung), indem man den Standort der Pflanzen mit einem flüssigen Mittel trinkt oder den Wirkstoff in fester Form in den Standort der Pflanzen, z. B. in den Boden, einbringt, z. B. in Form von Granulat (Bodenapplikation). Bei Wasserreiskulturen kann man solche Granulate dem überfluteten Reisfeld zudosieren.

Die erfindungsgemäßen Mittel eignen sich auch für den Schutz von pflanzlichem Vermehrungsgut, z. B. Saatgut, wie Früchten, Knollen oder Körnern, oder Pflanzenstecklingen, vor tierischen Schädlingen. Das Vermehrungsgut kann dabei vor dem Ausbringen mit dem Mittel behandelt, Saatgut z. B. vor der Aussaat gebeizt, werden. Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe können auch auf Samenkörner aufgebracht werden (Coating), indem man die Körner entweder in einem flüssigen Mittel trinkt oder sie mit einem festen Mittel beschichtet. Das Mittel kann auch beim Ausbringen des Vermehrungsguts auf den Ort der Ausbringung, z. B. bei der Aussaat in die Saatzfurche, appliziert werden. Diese Behandlungsverfahren für pflanzliches Vermehrungsgut und das so behandelte pflanzliche Vermehrungsgut sind weitere Gegenstände der Erfindung.

Die folgenden Beispiele dienen der Erläuterung der Erfindung. Sie schränken die Erfindung nicht ein. Temperaturen sind in Grad Celsius angegeben.

Herstellungsbeispiele

55

Beispiel H1

3-Cyano-1-(2,6-dichlor-4-trifluormethyl-phenyl)-4-trifluormethylsulphenyl-5-trifluormethylsulphenylamino-pyrazol (Tabelle 1, Verbindung Nr. 1).

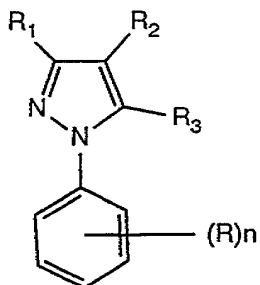
60 Zu einer Lösung von 0,7 g 5-Amino-3-cyano-1-(2,6-dichlor-4-trifluormethyl-phenyl)pyrazol in 25 ml Dichlormethan werden 0,56 g N,N-Diisopropyl-N-ethyl-amin zugetropft. Das Gemisch wird auf 250 gekühlt. Bei dieser Temperatur wird 5 Minuten lang gasförmiges Trifluormethylsulphenylchlorid in das Gemisch eingeleitet. Anschließend wird das Gemisch mit 20 ml Wasser versetzt, die organische Phase über Natriumsulfat getrocknet und im Vakuum eingedampft und der Eindampfrückstand an Kieselgel mit Essigsäureethylester/Hexan (1 : 5) als Laufmittel chromatographisch gereinigt. Man erhält so die Titelverbindung in Form eines weißen Festkörpers, der bei 128 bis 129° schmilzt.

65

Beispiel H2

In analoger Weise wie in Beispiel H1 beschrieben können auch die anderen in der Tabelle 1 aufgeführten Verbindungen hergestellt werden. In dieser Tabelle stehen "Verb. Nr." für "Verbindung Nummer" und "Phys. Daten" für "Physikalische Daten". In der Spalte "Phys. Daten" beziehen sich die Temperaturangaben jeweils auf den Schmelzpunkt der betreffenden Verbindung.

Tabelle 1



Verb. Nr.	n	R	R ₁	R ₂	R ₃	Phys. Daten
-----------	---	---	----------------	----------------	----------------	-------------

1	3	2,6-Cl ₂ -4-CF ₃	CN	SCF ₃	NHSCF ₃	128-129°
2	3	2,6-Cl ₂ -4-CF ₃	CN	H	NHSCF ₃	167-169°
3	3	2,6-Cl ₂ -4-CF ₃	CN	S(=O)CF ₃	NHSCF ₃	
4	3	2,6-Cl ₂ -4-CF ₃	CN	S(=O) ₂ CF ₃	NHSCF ₃	
5	3	2,4,6-Cl ₃	CN	SCF ₃	NHSCF ₃	
6	3	2,4,6-Cl ₃	CN	S(=O)CF ₃	NHSCF ₃	
7	3	2,4,6-Cl ₃	CN	S(=O) ₂ CF ₃	NHSCF ₃	

Formulierungsbeispiele (% = Gewichtsprozent)Beispiel F1: Emulsions-Konzentrate

	a)	b)	c)
Wirkstoff Nr. 1	25%	40%	50%
Calciumdodecylbenzolsulfonat	5%	8%	6%
Ricinusölpolyethylenglykolether (36 mol EO)	5%	-	-
Tributylphenolpolyethylenglykolether (30 mol EO)	-	12%	4%
Cyclohexanon	-	15%	20%
Xylolgemisch	65%	25%	20%

Mischen von fein gemahlenen Wirkstoff und Zusatzstoffen ergibt ein Emulsions-Konzentrat, das durch Verdünnen mit Wasser Emulsionen gewünschter Konzentration liefert.

Beispiel F2: Lösungen

	a)	b)	c)	d)
Wirkstoff Nr. 1	80%	10%	5%	95%
Ethylenglykolmonomethylether	20%	-	-	-
Polyethylenglykol (MG 400)	-	70%	-	-
N-Methylpyrrolid-2-on	-	20%	-	-
Epoxidiertes Kokosnussöl	-	-	1%	5%
Benzin (Siedegrenzen: 160-190°)	-	-	94%	-

Mischen von fein gemahlenem Wirkstoff und Zusatzstoffen ergibt eine Lösung, die zur Anwendung in Form kleinster Tropfen geeignet ist.

Beispiel F3: Granulate

	a)	b)	c)	d)
Wirkstoff Nr. 1	5%	10%	8%	21%
Kaolin	94%	-	79%	54%
Hochdisperse Kieselsäure	1%	-	13%	7%
Attapulgit	-	90%	-	18%

Der Wirkstoff wird in Dichlormethan gelöst, die Lösung auf das Trägerstoffgemisch aufgesprüht und das Lösungsmittel im Vakuum abgedampft.

Beispiel F4: Stäubemittel

	a)	b)
Wirkstoff Nr. 1	2%	5%
Hochdisperse Kieselsäure	1%	5%
Talkum	97%	-
Kaolin	-	90%

Mischen von Wirkstoff und Trägerstoffen ergibt gebrauchsfertige Stäubemittel.

Beispiel F5: Spritzpulver

	a)	b)	c)
Wirkstoff Nr. 1	25%	50%	75%
Natriumligninsulfonat	5%	5%	-
Natriumlaurylsulfat	3%	-	5%
Natriumdiisobutyl-naphthalinsulfonat	-	6%	10%
Octylphenolpolyethylenglykolether (7-8 mol EO)	-	2%	-
Hochdisperse Kieselsäure	5%	10%	10%
Kaolin	62%	27%	-

Wirkstoff und Zusatzstoffe werden gemischt und das Gemisch in einer geeigneten Mühle vermahlen. Man erhält Spritzpulver, die sich mit Wasser zu Suspensionen gewünschter Konzentration verdünnen lassen.

Beispiel F6: Emulsions-Konzentrat

Wirkstoff Nr. 1	10%	
Octylphenolpolyethylenglykolether (4 – 5 mol EO)	3%	
Calciumdodecylbenzolsulfonat	3%	5
Ricinusölpolyethylenglykolether (36 mol EO)	4%	
Cyclohexanon	30%	
Xylolgemisch	50%.	

Mischen von fein gemahlenem Wirkstoff und Zusatzstoffen ergibt ein Emulsions-Konzentrat, das durch Verdünnen mit Wasser Emulsionen gewünschter Konzentration liefert.

Beispiel F7: Stäubemittel

	a)	b)	
Wirkstoff Nr. 1	5%	8%	15
Talkum	95%	-	
Kaolin	-	92%	20

Man erhält anwendungsfertige Stäubemittel, indem man Wirkstoff und Trägerstoff mischt und das Gemisch in einer geeigneten Mühle vermahlt.

Beispiel F8: Extruder-Granulat

Wirkstoff Nr. 1	10%	
Natriumligninsulfonat	2%	
Carboxymethylcellulose	1%	30
Kaolin	87%.	

Wirkstoff und Zusatzstoffe werden gemischt, das Gemisch vermahlen, mit Wasser angefeuchtet, extrudiert und granuliert und das Granulat im Luftstrom getrocknet.

Beispiel F9:
Umhüllungs-Granulat

Wirkstoff Nr. 1	3%	40
Polyethylenglykol (MG 200)	3%	
Kaolin	94%.	

Gleichmäßiges Auftragen des fein gemahlenen Wirkstoffs auf das mit Polyethylenglykol angefeuchtete Kaolin in einem Mischer ergibt staubfreie Umhüllungs-Granulate.

Beispiel F10: Suspensions-Konzentrat

Wirkstoff Nr. 1	40%	50
Ethylenglykol	10%	
Nonylphenolpolyethylenglykolether (15 mol EO)	6%	
Natriumligninsulfonat	10%	
Carboxymethylcellulose	1%	55
wäßrige Formaldehydlösung (37%)	0,2%	
wäßrige Silikonölemulsion (75%)	0,8%	
Wasser	32%.	

Mischen von fein gemahlenem Wirkstoff und Zusatzstoffen ergibt ein Suspensions-Konzentrat, das durch Verdünnen mit Wasser Suspensionen gewünschter Konzentration liefert.

Biologische Beispiele (% = Gewichtsprozent, sofern nichts anderes angegeben)

Beispiel B1

Ovizide Wirkung auf *Heliothis virescens*

Auf Filterpapier abgelegte Eier von *Heliothis virescens* werden für kurze Zeit in eine acetonisch-wässrige Testlösung, die 400 ppm des zu prüfenden Wirkstoffes enthält, eingetaucht. Nach dem Antrocknen der Testlösung werden die Eier in Petrischalen inkubiert. Nach 6 Tagen wird der prozentuale Schlupf der Eier im Vergleich zu unbehandelten Kontrollansätzen ausgewertet (% Schlupfreduktion). Verbindungen gemäß Tabelle 1 zeigen in diesem Test gute Wirkung gegen *Heliothis virescens*. Insbesondere die Verbindung 1 zeigt eine Wirkung über 80%.

Beispiel B2

Wirkung gegen *Nilaparvata lugens*

Reispflanzen werden mit einer wässrigen Emulsions-Spritzbrühe, die 400 ppm des Wirkstoffes enthält, behandelt. Nach dem Antrocknen des Spritzbelages werden die Reispflanzen mit Larven von *Nilaparvata lugens* des 2. und 3. Stadiums besiedelt. 21 Tage später erfolgt die Auswertung. Aus dem Vergleich der Anzahl überlebender Zikaden auf den behandelten zu denjenigen auf den unbehandelten Pflanzen wird die prozentuale Reduktion der Population (% Wirkung) bestimmt.

Verbindungen der Tabelle 1 zeigen gute Wirkung gegen *Nilaparvata lugens* in diesem Test. Insbesondere die Verbindung 1 zeigt eine Wirkung über 80%.

Beispiel B3

Wirkung gegen *Nephotettix cincticeps*

Reispflanzen werden mit einer wässrigen Emulsions-Spritzbrühe, die 400 ppm des Wirkstoffes enthält, behandelt. Nach dem Antrocknen des Spritzbelages werden die Reispflanzen mit Larven von *Nilaparvata lugens* des 2. und 3. Stadiums besiedelt. 21 Tage später erfolgt die Auswertung. Aus dem Vergleich der Anzahl überlebender Zikaden auf den behandelten zu denjenigen auf den unbehandelten Pflanzen wird die prozentuale Reduktion der Population (% Wirkung) bestimmt.

Verbindungen der Tabelle 1 zeigen gute Wirkung gegen *Nephotettix cincticeps* in diesem Test. Insbesondere die Verbindung 1 zeigt eine Wirkung über 80%.

Beispiel B4

Wirkung gegen *Bemisia tabaci*

Buschbohnen-Pflanzen werden in Gazekäfige gestellt und mit Adulten von *Bemisia tabaci* (Weiße Fliege) besiedelt. Nach erfolgter Eiablage werden alle Adulten entfernt und 10 Tage später die Pflanzen mit den darauf befindenden Nymphen mit einer wässrigen Emulsions-Spritzbrühe der zu prüfenden Wirkstoffe (Konzentration 400 ppm) behandelt. Die Auswertung erfolgt 14 Tage nach der Wirkstoff-Applikation auf %-Schlupf im Vergleich zu den unbehandelten Kontrollansätzen.

Verbindungen gemäß Tabelle 1 zeigen in diesem Test gute Wirkung gegen *Bemisia tabaci*. Insbesondere die Verbindung 1 zeigt eine Wirkung über 80%.

Beispiel B5

Wirkung gegen *Diabrotica balteata* Larven

Maiskeimlinge werden mit einer wässrigen Emulsions-Spritzbrühe, die 400 ppm des Wirkstoffes enthält, besprüht. Nach dem Antrocknen des Spritzbelages werden die Maiskeimlinge mit 10 Larven von *Diabrotica balteata* des zweiten Stadiums besiedelt und in einen Plastikbehälter gegeben. 6 Tage später erfolgt die Auswertung. Aus dem Vergleich der Anzahl toter Larven auf den behandelten zu denjenigen auf den unbehandelten Pflanzen wird die prozentuale Reduktion der Population (% Wirkung) bestimmt.

Verbindungen der Tabelle 1 zeigen gute Wirkung gegen *Diabrotica balteata* in diesem Test. Insbesondere die Verbindung 1 zeigt eine Wirkung über 80%.

Beispiel B6

Wirkung gegen *Heliothis virescens* Raupen

Junge Sojapflanzen werden mit einer wässrigen Emulsions-Spritzbrühe, die 400 ppm des Wirkstoffes enthält, besprüht. Nach dem Antrocknen des Spritzbelages werden die Sojapflanzen mit 10 Raupen des ersten Stadiums von *Heliothis virescens* besiedelt und in einen Plastikbehälter gegeben. 6 Tage später erfolgt die Auswertung. Aus dem Vergleich der Anzahl toter Raupen und des Frassschadens auf den behandelten zu denjenigen auf den unbehandelten Pflanzen wird die prozentuale Reduktion der Population bzw. die prozentuale Reduktion des Frassschadens (% Wirkung) bestimmt.

Verbindungen der Tabelle 1 zeigen gute Wirkung gegen *Heliothis virescens* in diesem Test. Insbesondere die Verbindung 1 zeigt eine Wirkung über 80%.

Beispiel B7

Wirkung gegen *Spodoptera littoralis* Raupen

Junge Sojapflanzen werden mit einer wäßrigen Emulsions-Spritzbrühe, die 400 ppm des Wirkstoffes enthält, besprüht. Nach dem Antrocknen des Spritzbelages werden die Sojapflanzen mit 10 Raupen des dritten Stadiums von *Spodoptera littoralis* besiedelt und in einen Plastikbehälter gegeben. 3 Tage später erfolgt die Auswertung. Aus dem Vergleich der Anzahl toter Raupen und des Frassschadens auf den behandelten zu denjenigen auf den unbehandelten Pflanzen wird die prozentuale Reduktion der Population bzw. die prozentuale Reduktion des Frassschadens (% Wirkung) bestimmt. 5 10

Verbindungen der Tabelle 1 zeigen gute Wirkung gegen *Spodoptera littoralis* in diesem Test. Insbesondere die Verbindung 1 zeigt eine Wirkung über 80%.

Beispiel B8

Wirkung gegen *Plutella xylostella* Raupen

Junge Kohlpflanzen werden mit einer wäßrigen Emulsions- Spritzbrühe, die 400 ppm des Wirkstoffes enthält, besprüht. Nach dem Antrocknen des Spritzbelages werden die Kohlpflanzen mit 10 Raupen des dritten Stadiums von *Plutella xylostella* besiedelt und in einen Plastikbehälter gegeben. 3 Tage später erfolgt die Auswertung. Aus dem Vergleich der Anzahl toter Raupen und des Frassschadens auf den behandelten zu denjenigen auf den unbehandelten Pflanzen wird die prozentuale Reduktion der Population bzw. die prozentuale Reduktion des Frassschadens (% Wirkung) bestimmt. 20

Verbindungen der Tabelle 1 zeigen gute Wirkung gegen *Plutella xylostella* in diesem Test. Insbesondere die Verbindung 1 zeigt eine Wirkung über 80%. 25

Beispiel B9

Wirkung gegen *Anthonomus grandis* Adulte

Junge Baumwollpflanzen werden mit einer wäßrigen Emulsions- Spritzbrühe, die 400 ppm des Wirkstoffes enthält, besprüht. Nach dem Antrocknen des Spritzbelages werden die Baumwollpflanzen mit 10 Adulten von *Anthonomus grandis* besiedelt und in einen Plastikbehälter gegeben. 3 Tage später erfolgt die Auswertung. Aus dem Vergleich der Anzahl toter Käfer und des Frassschadens auf den behandelten zu denjenigen auf den unbehandelten Pflanzen wird die prozentuale Reduktion der Population bzw. die prozentuale Reduktion des Frassschadens (% Wirkung) bestimmt. 30 35

Verbindungen der Tabelle 1 zeigen gute Wirkung gegen *Anthonomus grandis* in diesem Test. Insbesondere die Verbindung 1 zeigt eine Wirkung über 80%.

Beispiel B 10

Wirkung gegen *Aphis craccivora*

Erbsenkeimlinge werden mit *Aphis craccivora* infiziert und anschließend mit einer Spritzbrühe, die 400 ppm des Wirkstoffes enthält, besprüht und bei 20°C inkubiert. 3 und 6 Tage später erfolgt die Auswertung. Aus dem Vergleich der Anzahl toter Blattläuse auf den behandelten zu denjenigen auf den unbehandelten Pflanzen wird die prozentuale Reduktion der Population (% Wirkung) bestimmt. 45

Verbindungen der Tabelle 1 zeigen gute Wirkung gegen *Aphis craccivora* in diesem Test. Insbesondere die Verbindung 1 zeigt eine Wirkung über 80%. 50

Beispiel B11

Systemische Wirkung gegen *Nilaparvata lugens*

Töpfe mit Reispflanzen werden in eine wäßrige Emulsions-Lösung, die 400 ppm des Wirkstoffes enthält, gestellt. Anschließend werden die Reispflanzen mit Larven des 2. und 3. Stadiums von *Nilaparvata lugens* besiedelt. 6 Tage später erfolgt die Auswertung. Aus dem Vergleich der Anzahl Zikaden auf den behandelten zu denjenigen auf den unbehandelten Pflanzen wird die prozentuale Reduktion der Population (% Wirkung) bestimmt. 55

Verbindungen der Tabelle 1 zeigen gute Wirkung gegen *Nilaparvata lugens* in diesem Test. Insbesondere die Verbindung 1 zeigt eine Wirkung über 80%. 60

Beispiel B 12

Ovo/larvizide Wirkung auf *Heliothis virescens*

Auf Baumwolle abgelegte Eier von *Heliothis virescens* werden mit einer wäßrigen Emulsions- Spritzbrühe, die 400 ppm des Wirkstoffes enthält, besprüht. Nach 8 Tagen wird der prozentuale Schlupf der Eier und die 65

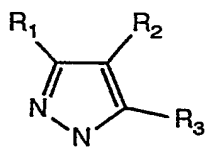
Überlebensrate der Raupen im Vergleich zu unbehandelten Kontrollansätzen ausgewertet (% Reduktion der Population). Verbindungen gemäß Tabelle 1 zeigen in diesem Test gute Wirkung gegen *Heliothis virescens*. Insbesondere die Verbindung 1 zeigt eine Wirkung über 80%.

5

Patentansprüche

1. Eine Verbindung der Formel

10



15

(I),

20

worin

n 0, 1, 2, 3 oder 4, wobei, wenn n größer als 1 ist, die Reste R gleich oder verschieden sind;

R nicht an die Gruppe X gebunden ist und Halogen, C₁–C₆-Alkyl, Halogen-C₁–C₆-alkyl,

25

C₁–C₆-Alkoxy oder Halogen-C₁–C₆-alkoxy;R₁ CN oder NO₂;R₂ H oder S(O)_mR₄, wobei m 0, 1 oder 2 ist;R₃ H oder N(R₅)S(O)_pR₆, wobei p 0, 1 oder 2 ist;R₄ C₁–C₆-Alkyl oder Halogen-C₁–C₆-alkyl;

30

R₅ H oder C₁–C₆-Alkyl;R₆ Halogen-C₁–C₆-alkyl, unsubstituiertes oder durch Halogen substituiertes Phenyl, –(CH₂)_mCOOR₈,(CH₂)_mCN, –N(R₈)R₉, –N(R₉)COOR₈, –N(R₉)SO₂R₈, –N(R₉)COR₈, –N(R₉)CON(R₈)R₉,–N(R₉)P(Y)(OR₈)₂ oder –N(R₉)SO₂N(R₈)R₉; R₇ H, Halogen, C₁–C₆-Alkyl, Halogen-C₁–C₆-alkyl,C₁–C₆-Alkoxy oder Halogen-C₁–C₆-alkoxy;

35

R₈ C₁–C₈-Alkyl oder Aryl;R₉ C₁–C₈-Alkyl, Aryl, –(CH₂)_mCOOR₈, (CH₂)_mCN oder Halogen-C₁–C₈-alkyl;

m 1, 2, 3 oder 4;

X CR₇ oder N; und

Y O oder S bedeuten,

40

in freier Form oder in Salzform.

2. Eine Verbindung gemäß Anspruch 1 der Formel I, worin R Halogen, C₁–C₄-Alkyl, Halogen-C₁–C₄-alkyl oder Halogen-C₁–C₄-alkoxy ist.3. Eine Verbindung gemäß Anspruch 1 der Formel I, worin R₁ CN ist.4. Eine Verbindung gemäß Anspruch 1 der Formel I, worin R₂ S(O)_mR₄, wobei m 0, 1 oder 2, bevorzugt 0 oder 1, insbesondere 0, ist, ist.

45

5. Eine Verbindung gemäß Anspruch I der Formel I, worin R₃ N(R₅)S(O)_pR₆, wobei p 0, 1 oder 2, bevorzugt 0 oder 1, besonders 0, ist, ist.6. Eine Verbindung gemäß Anspruch 1 der Formel I, worin R₄ C₁–C₄-Alkyl oder Halogen-C₁–C₄-alkyl, bevorzugt Halogen-C₁–C₄-alkyl, insbesondere Halogen-C₁–C₂-alkyl, ganz besonders Halogenmethyl, ist.

50

7. Eine Verbindung gemäß Anspruch 1 der Formel I, worin R₅ H oder C₁–C₂-Alkyl, bevorzugt H, ist.8. Eine Verbindung gemäß Anspruch 1 der Formel I, worin R₆ Halogen-C₁–C₆-alkyl, bevorzugt Halogen-C₁–C₄-alkyl, insbesondere Halogen-C₁–C₂-alkyl, ganz besonders Halogenmethyl, ist.9. Eine Verbindung gemäß Anspruch 1 der Formel I, worin X CR₇ und R₇ Halogen, C₁–C₄-Alkyl, Halogen-C₁–C₄-alkyl oder Halogen-C₁–C₄-alkoxy, bevorzugt Halogen, Halogen-C₁–C₂-alkyl oder Halogen-C₁–C₂-alkoxy, insbesondere Halogen oder Halogen-C₁–C₂-alkyl, ist.

55

10. Eine Verbindung gemäß Anspruch 1 der Formel I, worin n 1, 2 oder 3, wobei, wenn n größer als 1 ist, die Reste R gleich oder verschieden sind, ist, R Halogen, Halogen-C₁–C₂-alkyl oder Halogen-C₁–C₂-alkoxy ist, R₁ CN ist, R₂S(O)_mR₄, wobei m 0, 1 oder 2, bevorzugt 0 oder 1, insbesondere 0, ist, ist, R₃ N(R₅)S(O)_pR₆, wobei p 0, 1 oder 2, bevorzugt 0 oder 1, besonders 0, ist, ist, R₄ Halogen-C₁–C₂-alkyl ist, R₅ H oder C₁–C₂-Alkyl ist, R₆ Halogen-C₁–C₂-alkyl ist, X CR₇ ist und R₇ Halogen, Halogen-C₁–C₂-alkyl oder Halogen-C₁–C₂-alkoxy ist.

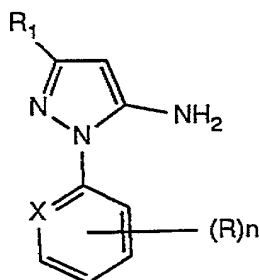
60

11. Eine Verbindung gemäß Anspruch 1 der Formel I, worin n 2 ist, wobei die Reste R gleich oder verschieden sind, R Halogen oder Halogenmethyl ist, R₁ CN ist, R₂ SR₄ ist, R₃ N(R₅)SR₆ ist, R₄ Halogenmethyl ist, R₅ H ist, R₆ Halogenmethyl ist, X CR₇ ist und R₇ Halogen oder Halogenmethyl ist.

65

12. 3-Cyano-1-(2,6-dichlor-4-trifluormethyl-phenyl)-4-trifluormethylsulfonyl-5-trifluormethylsulfonylamino-pyrazol gemäß Anspruch 1.

13. Verfahren zur Herstellung einer Verbindung gemäß Anspruch 1 der Formel I, in freier Form oder in Salzform, dadurch gekennzeichnet, daß man eine Verbindung der Formel



(II),

die bekannt ist oder in Analogie zu entsprechenden bekannten Verbindungen hergestellt werden kann und worin n, R, R₁ und X die für die Formel I angegebenen Bedeutungen haben, in freier Form oder in Salzform, in Gegenwart einer Base mit einer Verbindung der Formel ClS(O)_pR₆, die bekannt ist oder in Analogie zu entsprechenden bekannten Verbindungen hergestellt werden kann und worin p und R₆ die für die Formel I angegebenen Bedeutungen haben, umgesetzt und jeweils, wenn erwünscht, eine verfahrensgemäß oder auf andere Weise erhältliche Verbindung der Formel I, in freier Form oder in Salzform, in eine andere Verbindung der Formel I überführt, ein verfahrensgemäß erhältliches Gemisch von Isomeren auftrennt und das gewünschte Isomere isoliert und/oder eine verfahrensgemäß erhältliche freie Verbindung der Formel I in ein Salz oder ein verfahrensgemäß erhältliches Salz einer Verbindung der Formel I in die freie Verbindung der Formel I oder in ein anderes Salz überführt.

14. Schädlingsbekämpfungsmittel, dadurch gekennzeichnet, daß es mindestens eine Verbindung gemäß Anspruch 1 der Formel I, in freier Form oder in agrochemisch verwendbarer Salzform, als Wirkstoff und gegebenenfalls mindestens einen Hilfsstoff enthält.

15. Verfahren zur Herstellung eines mindestens einen Hilfsstoff enthaltenden Mittels gemäß Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, daß man den Wirkstoff mit dem (den) Hilfsstoff(en) innig vermischt und/oder vermahlt.

16. Verwendung einer Verbindung gemäß Anspruch 1 der Formel I, in freier Form oder in agrochemisch verwendbarer Salzform, zur Herstellung eines Mittels gemäß Anspruch 14.

17. Verwendung eines Mittels gemäß Anspruch 14 zur Bekämpfung von Schädlingen.

18. Verwendung gemäß Anspruch 17 zum Schutz von pflanzlichem Vermehrungsgut.

19. Verfahren zur Bekämpfung von Schädlingen, dadurch gekennzeichnet, daß man ein Mittel gemäß Anspruch 14 auf die Schädlinge oder ihren Lebensraum appliziert.

20. Verfahren gemäß Anspruch 19 zum Schutz von pflanzlichem Vermehrungsgut, dadurch gekennzeichnet, daß man das Vermehrungsgut oder den Ort der Ausbringung des Vermehrungsguts behandelt.

21. Pflanzliches Vermehrungsgut, behandelt gemäß dem in Anspruch 20 beschriebenen Verfahren.

- Leerseite -